



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 07 990 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
H 01 M 4/88
C 25 B 11/00

②1 Aktenzeichen: 100 07 990.3
②2 Anmeldetag: 22. 2. 2000
④3 Offenlegungstag: 28. 9. 2000

DE 100 07 990 A 1

③0 Unionspriorität:
268827 16. 03. 1999 US

⑦1 Anmelder:
General Motors Corp. (n.d.Ges.d. Staates
Delaware), Detroit, Mich., US

⑦4 Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80538 München

⑦2 Erfinder:
Vyas, Gayatri, Rochester Hill, Mich., US;
Swathirajan, Swathy, West Bloomfield, Mich., US;
Cheng, Yang T., Rochester Hill, Mich., US; Mikhail,
Youssef M., Sterling Heights, Mich., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Elektrode und Membran-Elektrode-Anordnung für elektrochemische Zellen

⑤7 Ein Elektrodenaufbau für eine elektrochemische Zelle wird hergestellt, indem eine Mischung gebildet wird, die Protonenleitungsmaterial und Kohlenstoffteilchen umfaßt, die Mischung auf eine Stromkollektorplatte aufgebracht wird, um einen Film zu bilden, und ein Katalysator in der Form von Metallpolykristallen in einer dünnen Schicht auf der freiliegenden Oberfläche des Films verteilt wird. Dieses Verfahren erzeugt eine Elektrode mit einer wesentlich erhöhten Katalysatorausnutzung, einer drastischen Verringerung der aufgetragenen Katalysatormenge, die folglich weniger teuer herzustellen ist als Elektroden, die durch Verfahren nach dem Stand der Technik erzeugt werden. Ein kombinierter Elektrolyt- und Elektrodenaufbau für eine elektrochemische Zelle wird erzeugt, indem eine Elektrode mit der oben beschriebenen Zusammensetzung in Kontakt mit einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembran heißgepreßt wird.

DE 100 07 990 A 1

Diese Erfindung betrifft Elektroden und kombinierte Membran- und Elektrode-Anordnungen zur Verwendung mit elektrochemischen Zellen.

Elektrochemische Zellen sind für verschiedene Anwendungen erwünscht, insbesondere wenn sie als Brennstoffzellen betrieben werden. Brennstoffzellen sind für viele Anwendungen vorgeschlagen worden, die elektrische Fahrzeugenergieanlagen umfassen, um Verbrennungsmotoren zu ersetzen. Eine Brennstoffzellenkonstruktion verwendet eine Festpolymerelektrolytmembran (SPE-Membran = solid polymer electrolyte membrane) oder Protonenaustauschmembran (PEM = proton exchange membrane), um einen Ionenaustausch zwischen der Anode und der Kathode zu schaffen. In den Brennstoffzellen sind gasförmige und flüssige Brennstoffe verwendbar. Beispiele umfassen Wasserstoff und Methanol, wobei Wasserstoff bevorzugt ist. Wasserstoff wird der Anode der Brennstoffzelle zugeführt. Sauerstoff (als Luft) ist das Zellenoxidationsmittel und wird der Kathode der Zelle zugeführt. Die Elektroden sind aus porösen, leitfähigen Materialien, wie Gewebegraphit, graphitierte Platten oder Kohlepapier, gebildet, damit sich der Brennstoff über die Oberfläche der Membran, die der Brennstoffzufuhrelektrode zugewandt ist, verteilen kann. Eine typische Brennstoffzelle ist in USPN 5 272 017 und USPN 5 316 871 (Swathirajan et al.) beschrieben.

Wichtige Aspekte einer Brennstoffzelle umfassen Reaktionsoberflächen, an denen elektrochemische Reaktionen stattfinden, Katalysatoren, die eine derartige Reaktion katalysieren, Ionenleitungsmedien und Massentransportmedien. Die Kosten der durch eine Brennstoffzelle erzeugten Energie hängen zum Teil von den Kosten des Katalysators ab. Die Kosten der durch eine Brennstoffzelle erzeugten Energie sind wesentlich größer als bei konkurrierenden Energieerzeugungsalternativen zum Teil wegen einer relativ schlechten Ausnutzung von kostbaren Metallkatalysatoren bei herkömmlichen Elektroden. Jedoch ist aus Brennstoffzellen auf Wasserstoffbasis erzeugte Energie erwünscht, weil Wasserstoff umweltverträglich ist und Wasserstoff-Brennstoffzellen leistungsfähig sind. Es ist deshalb erwünscht, die Katalysatorausnutzung in Brennstoffzellenanordnungen zu verbessern, um Brennstoffzellen zur Energieerzeugung attraktiver zu machen.

In einer Hinsicht ist ein Elektrodenaufbau vorgesehen, der eine Stromkollektorplatte, einen Film, der eine Mischung aus Protonenleitungsmaterial und Kohlenstoffteilchen umfaßt, wobei der Film eine erste Oberfläche aufweist, die an der Stromkollektorplatte haftet, und Metallpolykristalle umfaßt, die auf einer zweiten Oberfläche des Films getragen und verteilt sind.

In einer weiteren Hinsicht ist ein kombinierter Elektrolyt- und Elektrodenaufbau für eine elektrochemische Zelle vorgesehen, der eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran und erste und zweite Elektroden umfaßt, die auf entgegengesetzte Oberflächen der Membran geklebt sind. Zumindest eine der Elektroden weist eine Schicht auf, die aus Kohlenstoffteilchen hergestellt ist, die in einem Protonenleitungsmaterial verteilt sind, und Metallpolykristalle sind auf der Schicht derart verteilt, daß sie der Membran zugewandt und zumindest teilweise in diese eingebettet sind. Bei der bevorzugten Ausführungsform weisen die Kohlenstoffteilchen eine mittlere Teilchengröße in Bereich von etwa 35 bis etwa 50 Nanometern auf, und die Metallpolykristalle bestehen aus Platin. Die Elektrolytmembran und das Protonenleitungsmaterial umfassen jeweils vorzugsweise ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und perfluorierten Monomeren, die Sulfonsäuregruppen enthalten.

Bei einer Ausführungsform ist ein Verfahren zum Herstellen des oben beschriebenen, verbesserten Elektrodenaufbaus zur Verwendung bei einer elektrochemischen Zelle vorgesehen. Die Elektrode wird hergestellt, indem eine Mischung gebildet wird, die Protonenleitungsmaterial und Kohlenstoffteilchen umfaßt, die Mischung auf eine Stromkollektorplatte aufgebracht wird, um einen Film zu bilden, und ein Katalysator in der Form von Metallpolykristallen auf der freiliegenden Oberfläche des Films verteilt wird. Dieses Verfahren erzeugt eine Elektrode, die eine wesentlich erhöhte Katalysatorausnutzung und eine drastische Verringerung der aufgetragenen Katalysatormenge aufweist, und die folglich weniger teuer herzustellen ist als Elektroden, die durch Verfahren nach dem Stand der Technik erzeugt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Film vorzugsweise hergestellt, indem das Protonenleitungsmaterial und die Kohlenstoffteilchen mit einem Lösungsmittel gemischt werden, die Mischung auf der Stromkollektorplatte ausgebreitet wird, und anschließend das Lösungsmittel verdunstet wird. Die Polykristalle werden dann auf dem Film über einen physikalischen Dampfabscheidungsprozess, wie Elektronenstrahlverdampfung (electron beam evaporation) abgeschieden. Der physikalische Dampfabscheidungsprozess gestattet es, daß der Katalysator auf dem Film abgeschieden werden kann, ohne den Film hohen Temperaturen auszusetzen, die das Protonenleitungsmaterial zersetzen oder zerstören würden. Das Endergebnis ist, daß der Katalysator in einer ultradünnen Schicht in engem Kontakt mit dem Film angeordnet ist. Der resultierende Film wird vorzugsweise auf die Stromkollektorplatte heißgepreßt, um eine richtige Anhaftung sicherzustellen.

Es ist auch ein Verfahren zum Herstellen eines kombinierten Elektrolyt- und Elektrode-Aufbaus für eine elektrochemische Zelle vorgesehen, die eine Elektrolytmembran aus festem Polymerprotonenleitungsmaterial und erste und zweite Elektroden aufweist, die auf jeder Seite der Elektrolytmembran angeordnet sind, wobei zumindest eine der Elektroden gebildet wird, indem eine Mischung, die Protonenleitungsmaterial und Kohlenstoffteilchen umfaßt, auf eine Stromkollektorplatte aufgebracht wird, um einen Film zu bilden, der an der Platte haftet, und verteilte Metallpolykristalle auf der Oberfläche des Films gebildet werden. Die bei diesem Verfahren erzeugte Elektrode wird dann auf eine erste Oberfläche der Elektrolytmembran gesetzt, so daß die Metallpolykristalle der Membran zugewandt sind. Die zweite Elektrode wird auf die entgegengesetzte Oberfläche der Membran gesetzt, und der resultierende Aufbau wird erwärmt und zusammengedrückt, um die Elektroden anhaften oder kleben zu lassen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung werden die Elektroden an der Membran anhaften gelassen oder an diese geklebt, indem die Anordnung einer Druckbelastung von etwa 1,72 bis etwa 6,89 MPa (etwa 250 bis etwa 1000 Pfund pro Quadrat-zoll) und einer Temperatur von etwa 138°C bis etwa 160°C (etwa 280°F bis etwa 320°F) ausgesetzt wird und diese Bedingungen etwa 1 bis etwa 5 Minuten aufrechterhalten werden. Es ist herausgefunden worden, daß diese Bedingungen dazu führen, daß die Metallpolykristalle zumindest teilweise in die Membran eingebettet werden, wodurch ein durchgehender Weg für Protonen zur Katalysatorstelle, an der die Reaktion auftritt, geschaffen wird.

Wie es aus der obigen Beschreibung der Elektrode, der Membran-Elektrode-Anordnung und dem Brennstoffzellensystem zu sehen ist, schafft die Erfindung eine verbesserte Katalysatorausnutzung und eine verringerte aufgetragene Katalysatormenge.

Es ist ein Ziel der Erfindung, neue Elektroden und neue

Membran-Elektrode-Anordnungen zu schaffen. Es ist ein weiteres Ziel, ein Verfahren zur Herstellung der Elektroden und Anordnungen, die verbesserte Elektroden enthalten, zu schaffen. Die Membran/Elektrode-Anordnung der Erfindung liefert vorteilhaft eine relativ hohe Ausgangsleistung mit einer unerwartet niedrigen aufgetragenen Katalysatormenge.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft anhand der Zeichnung beschrieben, in dieser ist

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer nicht zusammengebauten elektrochemischen Brennstoffzelle mit einer Elektrode und einer kombinierten Membran- und Elektrode-Anordnung gemäß der Erfindung,

Fig. 2 eine bildliche Darstellung eines Querschnitts einer Membran-Elektrode-Anordnung gemäß der Erfindung,

Fig. 3 eine bildliche Darstellung einer Membran-Elektrode-Anordnung wie in **Fig. 2**, die Graphitplatten aufweist,

Fig. 4 eine bildliche Darstellung, die eine vergrößerte Ansicht eines Teils der Kathodenseite von **Fig. 2** zeigt,

Fig. 5 eine bildliche Darstellung, die eine vergrößerte Ansicht eines Teils der Anodenseite von **Fig. 2** zeigt,

Fig. 6 ein Schema eines experimentellen Elektronenstrahlensystems zur physikalischen Dampfabcheidung eines Katalysators auf eine Elektrode,

Fig. 7 eine Transmissionselektronenmikrografische Aufnahme der Kathode, die die Verteilung eines Pt-Katalysators durch die ganze aktive Materialschicht der Elektrode hindurch zeigt,

Fig. 8 eine Transmissionselektronenmikrografische Aufnahme der Anode, die die Lage von Pt-Katalysatorteilchen an der Grenzfläche mit der Elektrolyt-Nafion[®]-Membran zeigt,

Fig. 9 eine graphische Darstellung, die Ergebnisse der Zellenleistung nach 24 Stunden Benutzung zeigt, wobei es vier Niveaus Pt gibt, für die die Zellenspannung über die Stromdichte gezeigt ist.

In **Fig. 1** ist eine elektrochemische Zelle **10** mit einer in diese eingearbeiteten kombinierten Membranelektrolyt- und Elektrode-Anordnung (MEA) **12** in einer bildlichen nicht zusammengebauten Form gezeigt. Die elektrochemische Zelle **10** ist als eine Brennstoffzelle aufgebaut. Jedoch ist die hierin beschriebene Erfindung auf elektrochemische Zellen im allgemeinen anwendbar. Die elektrochemische Zelle **10** umfaßt Endplatten aus rostfreiem Stahl **14**, **16**, Graphitblöcke **18**, **20** mit Öffnungen **22**, **24**, um eine Gasverteilung zu erleichtern, Dichtungen **26**, **28**, Kohlenstoffplatten-Stromkollektoren **30**, **32** mit jeweiligen Anschlüssen **31**, **33** und die Membranelektrolyt- und Elektrode-Anordnung (MEA) **12**. Die beiden Sätze von Graphitblöcken, Dichtungen und Stromkollektoren, nämlich **18**, **26**, **30** und **20**, **28**, **32** werden jeweils als Gas- und Stromtransportmittel **36**, **38** bezeichnet. Der Anodenanschluß **31** und der Kathodenanschluß **33** werden zum Anschluß an eine externe Schaltung verwendet, die weitere Brennstoffzellen umfassen kann.

Die elektrochemische Brennstoffzelle **10** arbeitet mit gasförmigen Reaktionspartnern, von denen einer ein Brennstoff ist, der von einer Brennstoffquelle **37** zugeführt wird, und der andere ein Oxidationsmittel ist, das von einer Quelle **39** zugeführt wird. Die Gase von den Quellen **37**, **39** verbreiten sich durch jeweilige Gas- und Stromtransportmittel **36** und **38** zu entgegengesetzten bzw. voneinander abgewandten Seiten des MEA **12**.

Fig. 2 zeigt eine schematische Ansicht der Anordnung **12** gemäß der vorliegenden Erfindung. Nach **Fig. 2** bilden poröse Elektroden **40** eine Anode **42** auf der Brennstoffseite und eine Kathode **44** auf der Sauerstoffseite. Die Anode **42** ist von der Kathode **44** durch eine Festpolymerelektrolyt-

membran (SPE-Membran) **46** getrennt. Die SPE-Membran **46** sorgt für einen Ionentransport, um Reaktionen in der Brennstoffzelle **10** zu erleichtern. Die Elektroden der Erfindung schaffen einen effektiveren Protonentransport durch Einbetten der Elektrode in die Ionomermembran, um einen in wesentlichen kontinuierlichen Polymerkontakt für einen derartigen Protonentransport zu schaffen. Dementsprechend weist die MEA **12** der Zelle **10** eine Membran **46** mit voneinander beabstandeten ersten und zweiten entgegengesetzten Oberflächen **50**, **52** und einen Dicken- oder Zwischenmembranbereich **53** zwischen den Oberflächen **50**, **52** auf. Jeweilige Elektroden **40**, nämlich Anode **42** und Kathode **44**, sind an die Membran **46** an einer entsprechenden Oberfläche der Oberflächen **50**, **52** geklebt oder haften an dieser. Bei einer Ausführungsform umfassen die Elektroden **40** (Anode **42**, Kathode **44**) jeweils erste bzw. zweite mit Teflon beschichtete (mit Polytetrafluorethylen beschichtete, imprägenierte) Graphitplatten **80**, **82** auf jeweiligen Seiten der Membran **46**. (**Fig. 3**) Das aktive Anodenmaterial ist zwischen der ersten Oberfläche **50** der Membran und ersten Platte **80** angeordnet und das aktive Kathodenmaterial ist zwischen der zweiten Oberfläche **52** und zweiten Platte **82** angeordnet. Jede mit Teflon beschichtete Platte **80**, **82** ist etwa 0,19 mm bis 0,33 mm (7,5 bis 13 mils) dick.

SPE-Membran

Die Festpolymerelektrolytmembran (SPE-Membran) **46** der vorliegenden Erfindung ist in der Technik allgemein als ein Ionenleitungsmaterial bekannt. Derartige SPE-Membranen werden auch als Protonenaustauschmembranen (PEM) bezeichnet. Typische SPE-Membranen sind in den U.S.-Patenten Nr. 4 272 353, 3 134 697 und 5 211 984 beschrieben.

Die SPE-Membranen oder Platten sind Ionenaustauschharzmembranen. Die Harze umfassen ionische Gruppen in ihrem Polymeraufbau, von denen eine ionische Komponente durch die Polymermatrix fixiert oder gehalten ist und zumindest eine andere ionische Komponente ein mobiles austauschbares Ion ist, das elektrostatisch der festen Komponente zugeordnet oder zugehörig ist. Die Fähigkeit des mobilen Ions, unter geeigneten Bedingungen durch andere Ionen ersetzt zu werden, verleiht diesen Materialien Ionenaustauschigenschaften.

Die Ionenaustauschharze können hergestellt werden, indem eine Mischung aus Bestandteilen, von denen einer einen ionischen Inhaltsstoff enthält, polymerisiert wird. Eine breite Klasse von Kationenaustausch- und Protonenleitungsharzen ist das sogenannte Sulfonsäure-Kationenaustauschharz. In den Sulfonsäuremembranen sind die Kationen-Ionen-Austauschgruppen hydratisierte Sulfonsäureradikale, die an der Polymerhauptkette durch Sulfonierung angebracht sind.

Die Ausbildung dieser Ionenaustauschharze zu Membranen oder Platten ist in der Technik auch allgemein bekannt. Der bevorzugte Typ ist ein perfluorierter Sulfonsäure-Polymerelektrolyt, bei dem der gesamte Membranaufbau Ionenaustauschigenschaften aufweist. Diese Membranen sind im Handel erhältlich, und ein typisches Beispiel einer handelsüblichen sulfonierten Perfluorkohlenstoff-Protonenleitungs-membran wird von E. I. DuPont de Nemours & Co. unter der Handelsbezeichnung Nafion[®] verkauft. Eine andere wurde von Dow Chemical entwickelt. Derartige Protonenleitungs-membranen können gekennzeichnet sein durch Monomere der Strukturen $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{SO}_3\text{H}$, und $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{ORX})\text{CF}_2\text{CF}_2-$, wobei x SO_3H oder CO_2H ist. Nafion[®] ist ein Fluorpolymer und insbesondere ein Copolymer, das perfluorierte Carboxyl- oder Sulfonsäure-Mono-

mereinheiten umfaßt. Nafion®-Polymere und Polymere Membranen sind Nafion®-Polymere, die aus Copolymeren aus Tetrafluorethylen und perfluorierten Monomeren, die Sulfon- oder Carboxylsäuregruppen enthalten, hergestellt sind. Das perfluorierte Sulfoncopolymer ist für die Erfindung bevorzugt.

Bei der elektrochemischen Brennstoffzelle 10, die durch die Erfindung beispielhaft ausgeführt ist, ist die Membran 46 eine für Kationen permeable Protonenleitungs membran, die H⁺-Ionen als das mobile Ion aufweist, wobei das Brenngas Wasserstoff (oder Reformat) ist und das Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft ist. Die Gesamtzellenreaktion ist die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser und die jeweiligen Reaktionen an der Anode 42 und der Kathode 44 sind $H_2 = 2H^+ + 2e$ (Anode) und $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$ (Kathode).

Da Wasserstoff als das Brenngas verwendet wird, ist das Produkt der Gesamtzellenreaktion Wasser. Typischerweise wird das Produktwasser an der Kathode 44, die die Elektrode 40 auf der Sauerstoffseite ist, abgewiesen. Typischerweise entweicht dann Wasser durch einfaches Abfließen oder durch Verdampfung. Falls es gewünscht ist, kann jedoch ein Mittel vorgesehen sein, um das Wasser, wenn es gebildet wird, zu sammeln und es aus der Zelle fortzutragen.

Das Wassermanagement in der Zelle ist für den erfolgreichen Langzeitbetrieb der elektrochemischen Brennstoffzelle wichtig. Wassermanagementtechniken und damit in Beziehung stehende Zellenkonstruktionen sind in den U.S.-Patenten Nr. 5 272 017 ('017) und 5 316 871 ('871) beschrieben, deren Offenbarungsgehalt jeweils vollständig durch Bezugnahme hierin mit eingeschlossen ist. Obwohl das Wassermanagement ein wichtiger Aspekt für den Brennstoffzellenbetrieb ist, ist die vorliegende Erfindung auf die kritische Eigenschaft der effektiven Elektrodenausnutzung gerichtet. Ein anderer wichtiger Aspekt für einen erfolgreichen Langzeitbetrieb der Brennstoffzelle umfaßt den effektiven Protonentransport zwischen Elektroden und der Membran. Dieser Aspekt ist auch in den '017- und '871-Patenten beschrieben, deren Offenbarungsgehalt jeweils vollständig durch Bezugnahme hierin mit eingeschlossen ist. Wie es in diesen beschrieben ist, wird ein effektiver Protonentransport zumindest zum Teil erreicht, indem ein im wesentlichen durchgehender Weg von Polymerprotonenleitungs material zwischen den Elektroden und der Membran durch in diesen beschriebene Mittel geschaffen wird.

Elektroden

Die Elektroden der Erfindung umfassen einen Stromkollektor und aktives Elektrodenmaterial, das in Zellenreaktionen eingreift. Elektrochemische Reaktionen in einer Brennstoffzelle treten an einem Grenzflächenbereich zwischen dem Protonenleitungsionomer, dem Katalysator, dem elektronenleitenden Kohlenstoff und dem gasförmigen Reaktionspartner auf. Somit sollte für eine gute Katalysatorausnutzung die Elektrode derart konstruiert sein, daß die Katalysatorstellen in engem Kontakt mit der Protonenaustauschmembran, dem gasförmigen Reaktionspartner und dem elektronenleitenden Kohlenstoff stehen.

Die Kathode der Erfindung ist durch herkömmliche Verfahren hergestellt, die in den U.S.-Patenten Nr. 5 272 017 und 5 316 871 beschrieben sind, deren Offenbarungsgehalt oben durch Bezugnahme hierin mit eingeschlossen wurde. Bei derartigen Ausgestaltungen werden mit einem Katalysator versehene Kohlenstoffteilchen vorbereitet und dann mit dem Protonenleitungsbindemittel in Lösung mit einem Gußlösemittel kombiniert. Die Lösung wird auf eine mit Teflon beschichtete Graphitplatte 82 aufgebracht, das Gußlösmittel wird verdampft, und die verbleibende Schicht, die mit

einem Katalysator versehenen Kohlenstoffteilchen und Bindemittel umfaßt, wird dann in Kontakt mit der Membran gebracht und an diese heißgepreßt. Hier stehen die mit einem Katalysator versehenen Kohlenstoffteilchen 60 in engem Kontakt mit der Membran 46 und haften an dieser. Wie es hierin beschrieben ist, ist vorzugsweise ein gewisser Teil der mit einem Katalysator versehenen Kohlenstoffteilchen zumindest teilweise in die Membran 46 eingebettet. Fig. 4 ist eine bildliche Darstellung, die die vergrößerte Ansicht der Kathode 44 mit den mit einem Katalysator versehenen Kohlenstoffteilchen 60 zeigt. Es ist hier klar gezeigt, daß die Kathode fein verteilte Kohlenstoffteilchen 60 enthält, auf denen sehr fein aufgeteilte Katalysatorpartikel 62 getragen sind. Ein Protonenleitungs material 64 ist mit Teilchen vermischt.

Die neue Elektrodenform der Erfindung ist hierin zur Verwendung als eine Anode beschrieben, jedoch nicht dadurch begrenzt. Man geht davon aus, daß sie sowohl für eine Anode als auch für eine Kathode verwendbar ist, und es ist hier gezeigt, daß sie besonders vorteilhaft ist, wenn sie als eine Anode verwendet wird. Die Elektrode der Erfindung umfaßt den Katalysator 70, der in einer ultradünnen Schicht in engem Kontakt mit den Kohlenstoffteilchen 71 angeordnet ist, die Kohlenstoffstromkollektorplatte 80 und das Protonenleitungs material der Elektrode. Die angeordnete Schicht aus einem Katalysator 70 steht auch in engem Kontakt mit dem Protonenleitungs material der Membran (Fig. 5). Der Elektrodenaufbau der Erfindung umfaßt eine Stromkollektorplatte 80 und einen Film 72, der an der Platte 80 haftet. Der Film umfaßt das Ionomer (Protonenleitungs material) und Kohlenstoffteilchen 71, die mit dem Protonenleitungs material vermischt sind. Die erste Oberfläche 73 des Films ist an eine Oberfläche der Stromkollektorplatte 80 geklebt. Katalysatorpolykristalle 70 sind auf der zweiten Oberfläche 74 des Films getragen und verteilt. Die Polykristalle 70 sind vorzugsweise metallisch, Metalle oder Legierungen. Insbesondere bevorzugt sind Edelmetallkatalysatoren, wie Platin (Pt) und Palladium (Pd). Zusätzlich können andere relativ stabile Metalle zum Legieren verwendet werden, wie Titan, Ruthenium, Rhodium, Wolfram, Zinn oder Molybdän. Die legierenden Stoffe werden hauptsächlich hinzugefügt, um die CO-Toleranz der Anode zu verbessern, wenn die Brennstoffzelle mit Reformatbrennstoffen betrieben wird.

Die Erfindung stellt ein neues Verfahren zum Bilden verteilter, mikroskopischer, katalytischer Teilchen auf einem Träger mit einer großen Oberfläche bereit. Es werden physikalische Mittel zur Dampfabcheidung dazu verwendet, die gewünschte Teilchengröße zu schaffen und das katalytische Material auf eine Oberfläche des Films abzuscheiden, ohne die wesentlichen Eigenschaften des katalytischen Materials während der Abscheidung zu verändern. Die physikalische Dampfabcheidung steht im Gegensatz zu Prozessen, wie chemische Dampfabcheidung, bei denen ein Zersetzungsprodukt einer Verbindung den Katalysatorstoff liefert. Bei der vorliegenden Erfindung sind Mittel zur chemischen Dampfabcheidung nicht erwünscht, da die relativ hohe Temperatur zur Zersetzung die physikalischen Eigenschaften des Protonenleitungsionomers zerstören oder dieses zersetzen würde. Deshalb werden Abscheidungsmittel verwendet, die ein Material abscheiden, ohne dessen physikalische Eigenschaften zu verändern, und bei einer Temperatur, die die Komponenten des Elektrodenfilms 72 nicht zersetzt. Verfahren zur physikalischen Dampfabcheidung umfassen beispielsweise Verdampfung, Zerstreuen (Sputtern), Sublimation oder andere äquivalente Mittel. Die physikalische Dampfabcheidung ist ein bevorzugtes Verfahren, um den Katalysator in der ultradünnen Schicht anzuordnen und den

Katalysator auf der Kohlenstoff/Ionomer-Schicht mit der großen Oberfläche zu verteilen. Die Kohlenstoffteilchen/Ionomer-Schicht wird auf die Stromkollektorplatte durch herkömmliche Mittel, wie Sprühen, Pinseln, Aufbringen durch Streichmesser (doctor blading), oder andere herkömmliche Beschichtungsmittel auf den Stromkollektor aufgebracht. Dann wird der Katalysator vorzugsweise durch physikalische Dampfabcheidung auf die aufgebrachte Kohlenstoff/Ionomer-Schicht abgeschieden. Das Endergebnis ist, daß der Katalysator in einer ultradünnen Schicht in engem Kontakt mit dem auf der Stromkollektorplatte getragenen Kohlenstoff/Ionomer und in engem Kontakt mit der Oberfläche der Membran angeordnet ist, wenn die Membran-Elektrode-Anordnung hergestellt wird. Die Membran-Elektrode-Anordnung wird hergestellt, indem jede Elektrode auf eine jeweilige Oberfläche der Membran aufgebracht und dann bei einer Temperatur und Drucklast heißgepreßt wird, die ausreichen, damit die Elektroden an der Membran kleben oder haften. Es wird vorzugsweise zumindest ein Teil der Polyrkristalle zumindest teilweise in die Membran eingebettet, die während des Hochtemperatur-Heißpressens erweicht wird.

Im besonderen wird das aktive Material der Anode **42** auf die mit Teflon beschichtete Graphitplatte **80** aufgebracht. Dann wird die Seite des aktiven Anodenmaterials, die auf der Platte **80** getragen ist, in Kontakt mit der ersten Oberfläche **50** der Membran **46** gebracht. Das aktive Material der Kathode **44** auf der Platte **82** wird mit einer zweiten Oberfläche **52** der Membran **46** in Kontakt gebracht. Die aufgebrachten Platten **80**, **82** werden an die Membran heißgepreßt, während sie für eine Zeit und bei einer Temperatur und Drucklast erwärmt werden, die ausreichen, um die Membran **46** zu erweichen und zumindest einen Teil der Teilchen **60**, **70** in die Membran zumindest teilweise einzubetten und dadurch die ersten und zweiten Elektroden **42**, **44** zu bilden. Die eingebetteten oder eingesetzten Teilchen **60**, **70** sind zumindest teilweise in jeweilige Oberflächen der Membran gesetzt, obwohl sie nicht vollständig von der Membran umgeben oder unter ihrer Oberfläche angeordnet sind.

Der Schritt des Erwärmens, während gepreßt wird, wird bei etwa 1,72 bis etwa 6,89 MPa (etwa 250 bis etwa 1000 Pfund pro Quadratzoll) Drucklast etwa eine bis etwa fünf Minuten und bei einer Temperatur von etwa 130°C (280°F) bis etwa 160°C (320°F) durchgeführt. Es ist herausgefunden worden, daß eine Drucklast von etwa 3,45 MPa (etwa 500 Pfund pro Quadratzoll) etwa eine bis etwa zwei Minuten bei einer Temperatur von etwa 150°C (300°F) effektiv ist. Die Drucklast kann sich mit der Zeit verändern. Das heißt, es können weniger Last und längere Zeiten verwendet werden, und das umgekehrte gilt ebenfalls.

Das Einbetten von Elektroden in die Membran unter Druck sorgt für einen durchgehenden Weg des Protonenleitungsmaterials von einer Seite der Membran-Elektrode-Anordnung zur anderen. Das enge Vermischen des Protonenleitungsmaterials mit dem Katalysator und den Kohlenstoffteilchen sorgt für einen durchgehenden Weg für Protonen zu der Katalysatorstelle, an der die Reaktion auftritt. Das Verfahren erreicht auch eine relative Spitzenverteilung der katalytischen Teilchen neben der Membran an jeder Elektrode.

Das Protonenleitungsmaterial und die katalytischen Teilchen und Kohlenstoffteilchen, die die Elektrode bilden, sind vorzugsweise in einem Anteil in bezug auf 100 Teile von 30 bis etwa 70 Teile Protonenleitungsmaterial vorhanden, wobei der Rest katalytische Kohlenstoffteilchen ist. Die Platin- und Kohlenstoffteilchen sind in einem Anteil in bezug auf 100 Gewichtsteile von bis zu etwa 20 Teilen Platin vorhanden, wobei der Rest Kohlenstoffteilchen ist. Durch das Ver-

fahren der Erfindung werden weniger als 2 Teile Katalysator verwendet, wobei der Rest Kohlenstoff ist.

Die Membran-Elektrode-Anordnung der Erfindung erzeugt vorteilhaft die erforderliche Ausgangsleistung mit einer sehr niedrigen aufgetragenen Katalysatormenge von weniger als etwa 0,015 Milligramm pro cm² Elektrodenoberfläche. Ferner sind gute Ergebnisse möglich, wenn die aufgetragene Pt-Menge von einer Elektrode kleiner als die der anderen ist, so daß die gesamte aufgetragene Zellenkatalysatormenge kleiner als etwa 0,15 Milligramm der Platinteilchen pro cm² der Oberfläche von jeder der Elektroden sein kann. Somit schafft die neue Membran-Elektrode-Anordnung der Erfindung einer relativ hohen Ausgangsleistung mit einer unerwartet geringen aufgetragenen Katalysatormenge.

Wie es oben beschrieben ist, weist die Anodenseite eine Konstruktion auf, die von der Kathodenseite verschieden ist und von der herkömmlichen Anodenkonstruktion verschieden ist, wie diese in dem '017-Patent beschrieben sind. **Fig. 4** zeigt eine vergrößerte Ansicht eines Teils einer porösen Gasdiffusionselektrode gemäß der '017-Erfindung. Es sind Kohlenstoffteilchen **60** vorgesehen, um Katalysatorteilchen **62**, vorzugsweise aus Platin zu tragen, die vorzugsweise auf Innen- und Außenflächen der Kohlenstoffteilchen **60** getragen sind. Bei dieser Gestalt sind katalytische Teilchen durch die gesamte Dicke der Elektrode hindurch ausgelegt. Im Gegensatz dazu weist die Elektrode der Erfindung (**Fig. 5**) ein katalytisches Elektrodenmaterial auf der Oberfläche der Protonen- und Elektronenleitungsschicht der Elektrode auf.

Beispiel

Bei diesem Beispiel wurde eine Membran-Elektrode-Anordnung (MEA) **12** hergestellt. Die Kathode wurde durch herkömmliche Mittel hergestellt, und die Anodenelektrode wurde durch das verbesserte Verfahren der Erfindung hergestellt. In beiden Fällen wurde Kohlepapier für den Stromkollektor verwendet und trug die aktiven Materialkomponenten der Elektrode. Bei diesem Beispiel wurde Nafion[®] sowie Teflon[®] verwendet. Die Nafion[®]-Membran und die Nafion[®]-Lösung wurden von Dupont bzw. Solution Technology beschafft. Nafion[®] ist eine eingetragene Marke von Dupont. Teflon[®] ist eine Marke von Dupont.

Es wurde Kohlepapier von SpectraCorp Inc. in den USA für den Stromkollektor verwendet. Das Kohlepapier war etwa 280 Mikron (11 mil) dick mit einer Dichte von 0,36 gm/cc. Dieses Papier wies Abmessungen von 5 cm x 5 cm auf, um eine Elektrode mit einer Fläche von 25 cm² herzustellen. Es wurde mit Teflon[®] beschichtet, indem es in eine Lösung mit 4% Teflon[®] eingetaucht wurde. Das Papier wurde 2 Minuten luftgetrocknet, bei 100°C 10 Minuten gebrannt, bei 320°C 15 Minuten wärmebehandelt und schließlich bei 380°C 15 Minuten gesintert. Das Sintern wird vorgenommen, um eine gute Anhaftung des Teflons[®] an dem Kohlepapier zu erzielen. Es ist anzumerken, daß das Kohlepapier auch als Graphitpapier, -platten oder -gitter bezeichnet wird und zur Verwendung bei Gasdiffusionselektroden porös ist. Die Teflon[®]-Aufnahme auf der Oberseite und der Unterseite des Papiers wurde unter Verwendung von Röntgenfluoreszenz analysiert. Die aufgetragene Teflon[®]-Menge wurde als 7,25% auf der Oberseite und 5% auf der Unterseite berechnet. Die Oberseite wurde dazu verwendet, die Elektrode zu beschichten.

Nun wird der Prozeß zum Bilden der negativen Elektrode (Wasserstoffanode) beschrieben. Acetylenruß, elektrisch leitende Kohlenstoffteilchen (in Pulverform), wurden von Alfa Aesar, Inc. beschafft. Die Acetylenruß-Kohlenstoffteilchen wiesen physikalische Eigenschaften auf, wie sie in der

Tabelle I des U.S.-Patents Nr. 5 272 017 beschrieben sind. Die Teilchen, wie empfangen, wiesen eine mittlere Teilchengröße von 42,5 nm (Nanometer) mit einer Standardabweichung von 25 nm auf. Das Kohlenstoffpulver wurde mit einer 5%-Nafion®-Lösung gemischt, die von Solution Technology, Inc. beschafft wurde. Sie wurden über Ultraschall gemischt, und der erhaltene Schlamm wurde auf die mit Teflon® beschichtete Oberseite der Kohlenstoffplatte aufgebracht. Das Kohlenstoffpulver/Nafion®-Verhältnis betrug 60/40 in bezug auf das Trockengewicht. Die Elektrode wurde bei 100°C 30 Minuten getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Elektrodenprobe **84** in die Beschickungsschleuse einer Elektronenstrahl-Verdampfungskammer in ultrahohem Vakuum gesetzt. Nachdem der Beschickungsschleusendruck 10^{-7} Torr erreicht hatte, wurde die Probe zur Hauptabscheidungskammer **86** übertragen (Fig. 6). Der Basisdruck der Kammer betrug $5,5 \times 10^{-9}$ Torr. Ein Tiegel **88** in der Kammer hielt das abzuscheidende Pt. Wenn das Pt zusammen mit einem zweiten Metall abgeschieden werden soll, wird das zweite Metall von einem zweiten Tiegel **90** gehalten. Der Strahl der Elektroden wurde dazu verwendet, daß Pt zu schmelzen und zu verdampfen. Platin (Pt) wurde auf der Elektrode **84** mit einer Rate von 0,05 Nanometern pro Sekunde (nm/s) unter Verwendung der Elektronenstrahlverdampfung aus der Dampfphase abgeschieden. Die Rate dieser physikalischen Abscheidung aus der Dampfphase oder Dampfabscheidung (PVD = physical vapor deposition) wurde durch eine Quarzkristallfeinwaage überwacht und unter Verwendung von Elektronensonden-Feinanalyse (electron probe microanalysis = EPMA) kalibriert. Hier wies der Quarz der Feinwaage eine Resonanzfrequenz auf, die sich in Ansprechen auf das Gewicht des hinzugefügten Pt verschob. Die Abscheidungstemperatur betrug etwa 25 bis 30°C. Dies stellt die Temperatur der Elektrodenoberfläche dar, auf die das Pt abgeschieden wurde. Die Oberfläche lag bei etwa Umgebungstemperatur (Raumtemperatur). Die Temperatur veränderte sich während des Abscheidungsprozesses sehr wenig. In mehreren Fällen wurde Pt auch gleichzeitig auf atomar ebene Einkristalle aus Silizium abgeschieden und die Menge des Pt wurde unter Verwendung von EPMA überprüft. Die Dicke dieser zusammengesetzten Anode wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als etwa 10 bis 13 Mikron (μm) bestimmt. Es wurden mehrere Elektroden mit verschiedenen aufgetragenen Pt-Mengen durch den Prozeß dieses Beispiels hergestellt.

Die aufgetragenen Pt-Mengen betrugen 0,007 mg/cm², 0,015 mg/cm², 0,03 mg/cm² und 0,07 mg/cm².

Der Prozeß zum Bilden der positiven Elektrode (Luftkathode) verwendete die zuvor mit einem Katalysator versehenen Kohlenstoffteilchen. Bei diesem Prozeß wurden platinierter Kohlenstoff und eine Nafion®-Lösung in einer Menge gemischt, die ein Äquivalenz trockenmassenverhältnis von mit einem Katalysator versehenem (platinierter) Kohlenstoff zu Nafion® von etwa 70/30 lieferte. Die Mischung von mit Katalysator versehenem Kohlenstoff und Nafion® in Lösung wurde auf den Kohlepapierstromkollektor aufgebracht und getrocknet. Die aufgetragene Pt-Menge der Elektrode betrug etwa 0,265 mg/cm² bis etwa 0,320 mg/cm². Die mit einem Katalysator versehenen Kohlenstoffteilchen waren im wesentlichen platinierter Vulkan, wie er in dem U.S.-Patent Nr. 5 272 017 beschrieben ist. Die Eigenschaften einer Vielfalt von Kohlenstoffteilchen, die als Katalysatorträger verwendbar sind, sind in Tabelle I des U.S.-Patents Nr. 5 272 017 beschrieben. Es wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie herausgefunden, daß die Dicke dieser zusammengesetzten Kathode **50** Mikron betrug.

Die Wasserstoffanode und Luftkathode wurden dann auf eine Nafion®-112-Membran mit etwa 3,45 MPa (etwa

500 lbs/Zoll²) Drucklast etwa 1 bis 1,5 Minuten bei 148°C (300°F) heißgepreßt, um die Membran- und Elektroden-Anordnung (MEA) zu bilden (Fig. 3). Die Nafion®-112-Membran wies die oben beschriebenen Eigenschaften und eine Dicke von etwa 50 Mikron auf. Die gesamte Anordnung wies eine Gesamtdicke von etwa 660 bis 665 Mikron auf. Das abgeschiedene Pt an der Anodenoberfläche ist innerhalb von weniger als einem Mikron von der Nafion®-112-Membranoberfläche angeordnet. Während des Heißpressens wird etwas von dem Pt in die durch Wärme erweichte Membran eingepreßt. Die Membran haftet an dem abgeschiedenen Pt an der Oberfläche.

Kennzeichnung/Ergebnisse

Die auf die Spectracorp-Kohlenstoffplatte aufgetragene Menge an Teflon® wurde experimentell durch Messen des Massegewinns bestimmt. Diese Werte wurden durch Röntgenfluoreszenz bestätigt und waren in guter Übereinstimmung. Die Verteilung und Menge von auf der Elektrode in der Vakuumkammer abgeschiedenem Pt wurde unter Verwendung von EPMA, Elektronensonden-Feinanalyse untersucht. Die Pt-Teilchengröße wurde durch Röntgenbeugung und unter Verwendung der Scherrer-Gleichung abgeschätzt. Die Pt-Teilchengröße wurde für die über den Elektronenstrahl verdampfte Anode auf 8 nm und für die chemisch beschichtete Kathode auf 4 nm abgeschätzt.

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) deckte auf, daß die chemisch abgeschiedene Kathode Pt-Teilchen aufwies, die gleichmäßig durch die ganze Kohlenstoffbeschichtung hindurch verteilt waren. Die Pt-Teilchen waren gleichachsige Einkristalle mit Teilchendurchmessern, die im Bereich von 1,5–5 nm lagen (Fig. 7). Das Beugungsmuster (nicht gezeigt) war ein diffuser Ring, der kleinere Pt-Körner anzeigt. Im Gegensatz dazu war das Pt, das auf der Anode durch PVD abgeschieden war, ein stark diskontinuierlicher Film (Fig. 8) an der AB-Kohlenstoff/Nafion®-Membran-Grenzfläche. Der diskontinuierliche Pt-Film wies Teilchen in der Form von Schuppen oder Plättchen auf, die etwa 100–200 nm lang und 10–40 nm dick waren. Die Pt-Teilchen waren polykristallin und wiesen ein schärferes Elektronenbeugungsmuster (nicht gezeigt) auf, das eine größere Korngröße (Teilchengröße) anzeigte.

Die MEA wurde in eine Graphitzelle (Electrochem Inc.) gesetzt. Die Graphitplatten weisen Strömungsfelder (flow fields) auf, um eine gleichmäßige Verteilung der Reaktionspartnergase zu unterstützen. Die aktive Fläche der MEA betrug 25 cm² (5 cm × 5 cm). Die Zelle wurde unter Verwendung eines Brennstoffzellenprüfstandes von GlobeTech, GT 120, geprüft. Sowohl Wasserstoff als auch Luft wurden befeuchtet, und die Gase wurden mit Stöchiometrie 1,4/2,5 (H₂/Luft) strömen gelassen. Die MEA-Zelle wurde bei 80°C betrieben, wobei ein Gegendruck von 172 kPa (25 psig) auf beide Elektroden aufgebracht wurde. Die MEA-Zelle wurde unter diesen Bedingungen 24 Stunden geprüft, und die Zellenspannung und -stromdichte wurden aufgezeichnet. Um die Zellenleistung zu messen, wurde die Zellenspannung zwischen der Leerlaufspannung, etwa 0,9–1,0 V, bis 0,0 V mit einer Abtastrate von 5 mV/sec. abgetastet. Das oben erwähnte stöchiometrische Verhältnis (1,4 H₂/2,5 Luft) kann ferner hinsichtlich der Ausnutzung verstanden werden. Die Menge an eingeleitetem Gas (Anzahl Mole) wäre gleich der Menge an herauskommendem Gas, wenn die Brennstoffzelle nicht im Betrieb ist. Während des Betriebes wird beobachtet, daß die Menge an herauskommendem Gas kleiner als die des hineingehenden Gases ist, weil die Reaktionspartnerausnutzung in der Zelle aufgrund verschiedener Erwägungen immer kleiner als eins ist. Um die gewünschte Reak-

tionskinetik aufrechtzuerhalten, wird mehr Gas zugeführt, als bei der Reaktion verwendet wird. Die Ausnutzung wäre

$$([H_2, \text{ein}] - [H_2, \text{aus}]) / [H_2, \text{ein}].$$

Stöchiometrie wäre deshalb
Stöchiometrie = 1/Ausnutzung.

Beispielsweise ist die Ausnutzung von H_2 0,71 Mol, wenn 1 Mol eingeleitet wird, so daß die Stöchiometrie gleich 1/0,71 ist, was gleich 1,4 H_2 ist.

Die Strom-Spannung-Kurven wurden unter Verwendung eines Datenerfassungssystems auf IBM-PC/XT-Basis aufgezeichnet, das eine GPIB-PCIIA-Schnittstellenkarte und eine Datenerfassungssoftware von Globe Tech (Keithley DASCON-1) enthält. Das Softwarepaket legte die Systemparameter, die Prüfabfolge zur Datenerfassung und das Ausdrucken der erfaßten Daten fest. Eine Strom-Spannung-Kurve, die mit ultraniedrig beladenen Pt-Anoden erhalten wird, ist in Fig. 9 gezeigt. Es zeigte sich klar, daß der Ansatz bei der Verringerung von aufgetragenen Pt-Mengen bis zu 0,015 mg/cm² an der Anode erfolgreich war, ohne jegliche Preisgabe von Leistungsfähigkeit im Vergleich mit aufgetragenen Mengen von 0,03 mg/cm² und 0,07 mg/cm².

Diese Technik zeigte im Labormaßstab mit H_2 /Luft eine gute Leistung. Man nimmt an, daß eine ähnliche Abnahme der aufgetragenen Pt-Menge an der Kathode möglich ist. Es gab zusätzliche Überlegungen zur Kathodenoptimierung, weil die Ratenparameter zur O_2 -Reduktion um mehrere Größenordnungen geringer als diejenigen der Wasserstoff-oxidationsreaktion sind. Der Lufterelektrodenaufbau muß zum optimalen Wassermanagement auch geeignet hydrophob sein.

Vergleichsbeispiel

Der Prozeß zum Bilden der herkömmlichen negativen Vergleichselektrode war im wesentlichen gleich wie der früher für die positive Elektrode beschriebene. Der Prozeß zum Bilden der negativen Vergleichselektrode verwendete zuvor mit einem Katalysator versehene Kohlenstoffteilchen. Bei diesem Prozeß wurden platinierter Kohlenstoff und Nafion®-Lösung in einer Menge gemischt, die ein Äquivalenztrockenmassenverhältnis von mit einem Katalysator versehenem (platinierter) Kohlenstoff zu Nafion® von etwa 70/30 lieferte. Die Mischung von mit einem Katalysator versehenem Kohlenstoff und Nafion® in Lösung wurde auf einen Kohlepapierstromkollektor aufgebracht und getrocknet. Die aufgetragene Pt-Menge der Elektrode betrug etwa 0,3 mg/cm². Die mit einem Katalysator versehenen Kohlenstoffteilchen waren Kohlenstoff von der im wesentlichen platinierter Art, wie dies in dem U.S.-Patent Nr. 5 272 017 beschrieben ist. Die Eigenschaften einer Vielfalt von Kohlenstoffteilchen, die als Katalysatorträger verwendbar sind, sind in Tabelle I des U.S.-Patents Nr. 5 272 017 beschrieben. Durch Transmissionselektronenmikroskopie wurde herausgefunden, daß die Dicke dieser Anode etwa 50 Mikron betrug.

Diese negative Vergleichselektrode und die Lufterkathode, wie im obigen Beispiel beschrieben, wurden an eine Nafion®-112-Membran mit etwa 3,45 MPa (etwa 500 lbs/Zoll²) Drucklast etwa 1 bis 1,5 Minuten bei 148°C (300°F) heißgepreßt, um eine Membran- und Elektrode-Anordnung (MEA) zu bilden.

Tabelle 1

H_2 /Luft-Zellenleistungsvermögen bei 0,6 V, 80°C, 172 kPa (25 psig)

aufgetragene Pt-Menge (mg/cm ²)	Stromdichte (mA/cm ²)
0,3 (Vergleichsbeispiel)	850-900
0,07 (PVD-Beispiel)	820-850
0,03 (PVD-Beispiel)	820-850
0,007 (PVD-Beispiel)	590-610

Tabelle 1 zeigt Ergebnisse des Leistungsvermögens, die durch das Verfahren der physikalischen Dampfabscheidung (PVD) der Erfindung zur Herstellung von Anoden im Vergleich mit dem chemischen Ausfällungsverfahren zum Bilden von Anoden erreicht werden. Bei herkömmlichen chemischen Ausfällungsverfahren werden sehr feine Teilchen aus Katalysatoren auf feine Kohlenstoffteilchen abgeschieden. Dies erfolgt, wie es in den U.S.-Patenten Nr. 5 272 017 und 5 316 871 beschrieben ist. Die Menge an Platin, die gewöhnlich bei herkömmlichen Elektroden verwendet wird, liegt in einem Bereich von 0,3 bis 3 mg/cm² pro Zelle, was zu teuer ist. Der PVD-Ansatz, wie er in Tabelle 1 gezeigt ist, liefert eine Leistung, die äquivalent zu derjenigen der teureren Elektroden mit hoher aufgetragener Pt-Menge ist. Gleichzeitig liefert der PVD-Ansatz eine aufgetragene Pt-Menge, die eine Größenordnung kleiner als die der herkömmlichen Elektroden ist. Deshalb sind die aufgetragenen Pt-Mengen um zumindest einen Faktor von 10 an der Wasserstoffanode verringert worden, ohne irgendeine merkliche Abnahme des Leistungsvermögens der Brennstoffzelle, wie dies durch die Datentabelle 1 gezeigt ist.

Die Erfindung schafft eine wesentlich erhöhte Katalysatorausnutzung und eine drastische Verringerung von aufgetragenen Katalysatormengen in PEM-Brennstoffzellen. Dies wird bewerkstelligt, indem die Katalysatorschicht in einer dünnen Schicht neben der Membran/Elektrode-Grenzfläche angeordnet wird. Dies liefert die ultrageringen aufgetragenen Platinmengen von weniger als etwa 0,10 mg/cm²/Zelle, die notwendig ist, um eine kommerzielle Realisierbarkeit der PEM-Brennstoffzellen für Transportanwendungen zu zeigen. Die durch den Prozeß der Erfindung abgeschiedenen Pt-Teilchen sind an der Elektrode/Nafion®-Membran-Grenzfläche angeordnet, wodurch eine effektive Ausnutzung der Pt-Teilchen geschaffen wird. Das Verfahren der Erfindung liefert auch geeignet ein direktes Abscheiden von Pt auf die Elektrodenoberfläche. Dies wird bei einer Ausführungsform durch physikalische Dampfabscheidung (PVD) bewerkstelligt, obwohl andere Abscheidungsmitel verwendbar sind. Der PVD-Prozeß der Erfindung umfaßt das Verdampfen von Quellmaterialien in einer Vakuumkammer unter etwa 1×10^{-6} Torr und das Kondensieren der verdampften Teilchen auf dem Substrat. Der Vakuumzustand liefert eine Abscheidung in einer äußerst reinen Umgebung. Man nimmt an, daß zur kommerziellen Verwendung ein Vakuum in der Größenordnung von nur 10^{-5} Torr angemessen wäre und eine angemessen reine Umgebung zur Abscheidung schaffen würde. Man geht davon aus, daß der Grad des Vakuums zur Platinabscheidung unkritisch ist, weil Platin relativ inert ist und nicht in Anwesenheit von Luft oxidieren würde. Obwohl Bedingungen unter Atmosphärendruck zur Abscheidung bevorzugt sind, wird deshalb die Auswahl des Metalls die Bedingungen bestimmen. Es ist bekannt, daß andere Metalle, wie Titan, mit Sauerstoff reagieren. In diesem Fall muß das Vakuum innerhalb der Kammer angemessen sein, um die Oxidation von Titan in dem System zu verhindern, bevor sich das Titan von der Abscheidungsquelle zum Substrat bewegt. Es ist durch das Verfahren der Erfindung auch möglich, zwei oder mehr Metalle gemeinsam abzu-

scheiden.

Wegen des vorkommenden Heißpressens schmilzt die Membran und haftet oder klebt deshalb sehr direkt an den Platinteilchen. Das Platin liegt in der Größenordnung von etwa 9 bis etwa 30 Nanometern von der Nafion[®]-Membran an der Membran/Elektrode-Grenzfläche. Das abgeschiedene Platin bildet Aggregate aus Platinteilchen oder -polykristallen. Bei einer Analyse, die entlang einer Richtung vorgenommen wird, erschienen sie als Schuppen oder Plättchen mit einer relativ langen Achse in bezug auf ihre Breite und einer gewissen minimalen Dicke. Es ist wichtig, daß das abgeschiedene Platin verteilt oder diskontinuierlich ist. Das abgeschiedene Platin bildet keinen kontinuierlichen Film. Vielmehr werden Gruppen aus Platinatomen gebildet. Deshalb bilden die Aggregate aus Pt-Teilchen Bereiche, wobei innerhalb eines gegebenen Bereiches das Aggregat von mehreren Platinteilchen kontinuierlich sein kann. Das abgeschiedene Platin ist ein Kristall, und man kann sich die Erfindung als Aggregate aus Platinkristallen mit sehr kleiner Größe vorstellen.

Wenn die durch das Verfahren der Erfindung hergestellte Anode (Fig. 8) mit der durch herkömmliche Mittel hergestellten Kathode (Fig. 7) verglichen wird, kann man klar sehen, daß die PVD-Pt-Schicht stark an der Membran/Kohlenstoff-Grenze lokalisiert oder angeordnet ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Kathode mit den mit einem Katalysator versehenen Kohlenstoffteilchen eine geringere Lokalisierung des Katalysators. Durch das Verfahren der Erfindung ist es möglich, im wesentlichen alle Katalysatorteilchen innerhalb von etwa 0,5 Mikron der Membran/Elektrode-Grenzfläche anzuordnen (Fig. 8). Dies steht im wesentlichen Gegensatz zu herkömmlichen Elektroden, bei denen der Katalysator im wesentlichen durch die gesamte aktive Materialschicht der Kathode hindurch verteilt ist (Fig. 7). Es ist klar ersichtlich, daß die PVD-Elektroden mit aufgetragenen Pt-Mengen, die so gering wie 0,015 mg/cm² sind, als eine ähnliche Leistung zeigend befunden werden, wie Elektroden mit 0,3 mg/cm², die durch herkömmliche Verfahren hergestellt werden. Erfindungsgemäß sind die Platinkatalysatorteilchen selektiv in Bereichen mit ionischer oder elektronischer Leitfähigkeit angeordnet. Der durch die vorliegende Erfindung geschaffene Vorteil ist klar und deutlich.

Zusammengefaßt wird ein Elektrodenaufbau für eine elektrochemische Zelle hergestellt, indem eine Mischung gebildet wird, die Protonenleitungs material und Kohlenstoffteilchen umfaßt, die Mischung auf eine Stromkollektorplatte aufgebracht wird, um einen Film zu bilden, und ein Katalysator in der Form von Metallpolykristallen in einer dünnen Schicht auf der freiliegenden Oberfläche des Films verteilt wird. Dieses Verfahren erzeugt eine Elektrode mit einer wesentlich erhöhten Katalysatorausnutzung, einer drastischen Verringerung der aufgetragenen Katalysatormenge, die folglich weniger teuer herzustellen ist als Elektroden, die durch Verfahren nach dem Stand der Technik erzeugt werden. Ein kombinierter Elektrolyt- und Elektrode-Aufbau für eine elektrochemische Zelle wird erzeugt, indem eine Elektrode mit der oben beschriebenen Zusammensetzung in Kontakt mit einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembran heißgepreßt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Elektrodenaufbaus mit den Schritten, daß:

- a) eine Stromkollektorplatte vorgesehen wird,
- b) eine Mischung gebildet wird, die Protonenleitungs material und Kohlenstoffteilchen umfaßt,
- c) die Mischung auf die Stromkollektorplatte auf-

gebracht wird und ein Film aus der Mischung gebildet wird, wobei der Film eine erste und eine zweite Oberfläche aufweist, wobei die erste Oberfläche an der Platte haftet, und dann

d) ein Fluß aus Metallatomen erzeugt wird und die Atome an der zweiten Oberfläche des Films gesammelt werden, um auf der zweiten Oberfläche des Films verteilte Metallpolykristalle zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluß aus Metallatomen durch Verdampfung erzeugt wird, die Metallatome auf der zweiten Oberfläche des Films kondensiert werden, und der Film auf einer Temperatur in einem Bereich gehalten wird, der ausreicht, um die kondensierten Atome abzukühlen und die Metallpolykristalle zu bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluß aus Metallatomen durch physikalische Dampfabsecheidung erzeugt wird, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Elektronenstrahlverdampfung, Zerstäuben (Sputtern) und plasmaunterstützter Verdampfung besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung von Schritt (b) ferner ein Lösungsmittel umfaßt, und Schritt (c) ferner umfaßt, daß das Lösungsmittel aus der aufgetragenen Mischung entfernt wird, wodurch der an der Platte haftende Film gebildet wird.

5. Verfahren zum Herstellen eines kombinierten Elektrolyt- und Elektrode-Aufbaus für eine elektrochemische Zelle mit einer Elektrolytmembran aus einem festen Polymerprotonenleitungs material mit ersten und zweiten voneinander beabstandeten, entgegengesetzten Oberflächen und ersten und zweiten Elektroden an den jeweiligen ersten und zweiten Oberflächen, das umfaßt, daß:

- a) eine erste Stromkollektorplatte vorgesehen wird,
- b) eine Mischung gebildet wird, die Protonenleitungs material und Kohlenstoffteilchen umfaßt,
- c) die Mischung auf die Stromkollektorplatte aufgebracht wird und ein Film aus der Mischung gebildet wird, wobei der Film eine erste und eine zweite Oberfläche aufweist, wobei die erste Oberfläche an der Platte haftet,
- d) ein Fluß aus Metallatomen erzeugt wird, und die Atome auf der zweiten Oberfläche des Films gesammelt werden, um verteilte Metallpolykristalle auf der zweiten Oberfläche des Films zu bilden und dadurch eine erste Elektrode zu bilden,
- e) eine zweite Elektrode vorgesehen wird, die eine zweite Stromkollektorplatte und aktives Elektrodenmaterial umfaßt, das auf der zweiten Stromkollektorplatte getragen ist,
- f) die erste Elektrode auf die erste Oberfläche der Membran gesetzt wird, wobei die zweite Oberfläche des Films der ersten Membranoberfläche zugewandt ist,
- g) die zweite Elektrode auf die zweite Oberfläche der Membran gesetzt wird, wobei das aktive Elektrodenmaterial der zweiten Membranoberfläche zugewandt ist,
- h) während die ersten und zweiten Elektroden an die jeweiligen ersten und zweiten Oberflächen der Membran gepreßt werden, für eine Zeit und bei einer Temperatur und Drucklast ausreichend erwärmt wird, damit die Elektroden an der Membran haften.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur und Drucklast ausreichen, um zumindest einen Teil der Metallpolykristalle in die erste Oberfläche der Membran zumindest teilweise einzubetten. 5
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Drucklast in einem Bereich von etwa 1, 72 bis etwa 6,89 MPa (etwa 250 bis etwa 1000 Pfund pro Quadrat Zoll) liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeit im Bereich von etwa einer bis etwa fünf Minuten liegt. 10
9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Bereich von etwa 138°C bis etwa 160°C (etwa 280°F bis etwa 320°F) liegt. 15
10. Kombiniertes Elektrolyt- und Elektroden-Aufbau für eine elektrochemische Zelle mit einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembran mit ersten und zweiten voneinander beabstandeten, entgegengesetzten Oberflächen und einem Zwischenbereich, ersten und zweiten Elektroden, die jeweils an einer der ersten bzw. zweiten Oberflächen der Membran haften, wobei zumindest eine der Elektroden eine Schicht aufweist, die in einem Protonenleitungsmaterial verteilte Kohlenstoffteilchen umfaßt, und Metallpolykristallen, die auf der Schicht, die der ersten Oberfläche der Membran zugewandt ist, getragen und verteilt sind, wobei zumindest ein Teil der Metallpolykristalle zumindest teilweise in die erste Oberfläche der Membran eingebettet ist, wobei die Menge an Polykristallen eine aufgebraachte Metallmenge liefert, die kleiner als etwa 0,1 mg pro Quadratzentimeter Elektrodenoberfläche ist. 20 25 30
11. Aufbau nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstoffteilchen fein aufgeteilte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße in einem Bereich von etwa 35 bis etwa 50 Nanometern sind. 35
12. Aufbau nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Polykristallen eine aufgebraachte Metallmenge liefert, die kleiner als etwa 0,015 mg pro Quadratzentimeter Elektrodenoberfläche ist. 40
13. Aufbau nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Platin ist.
14. Aufbau nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytmembran und das Protonenleitungsmaterial jeweils ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und perfluorierten Monomeren, die Sulfonsäuregruppen enthalten, umfassen. 45
15. Elektrodenaufbau mit einer Stromkollektorplatte, einem Film mit einer ersten und einer zweiten Oberfläche, wobei der Film ein Protonenleitungsmaterial und mit dem Protonenleitungsmaterial vermischte Kohlenstoffteilchen umfaßt, wobei die erste Oberfläche des Films an der Stromkollektorplatte haftet, und Metallpolykristallen, die auf der zweiten Oberfläche des Films getragen und verteilt sind, wobei die Polykristalle in der Form von Plättchen vorliegen. 50 55
16. Elektrodenaufbau nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Polykristallen eine aufgebraachte Metallmenge von weniger als etwa 0,1 mg pro Quadratzentimeter Elektrodenoberfläche liefert. 60

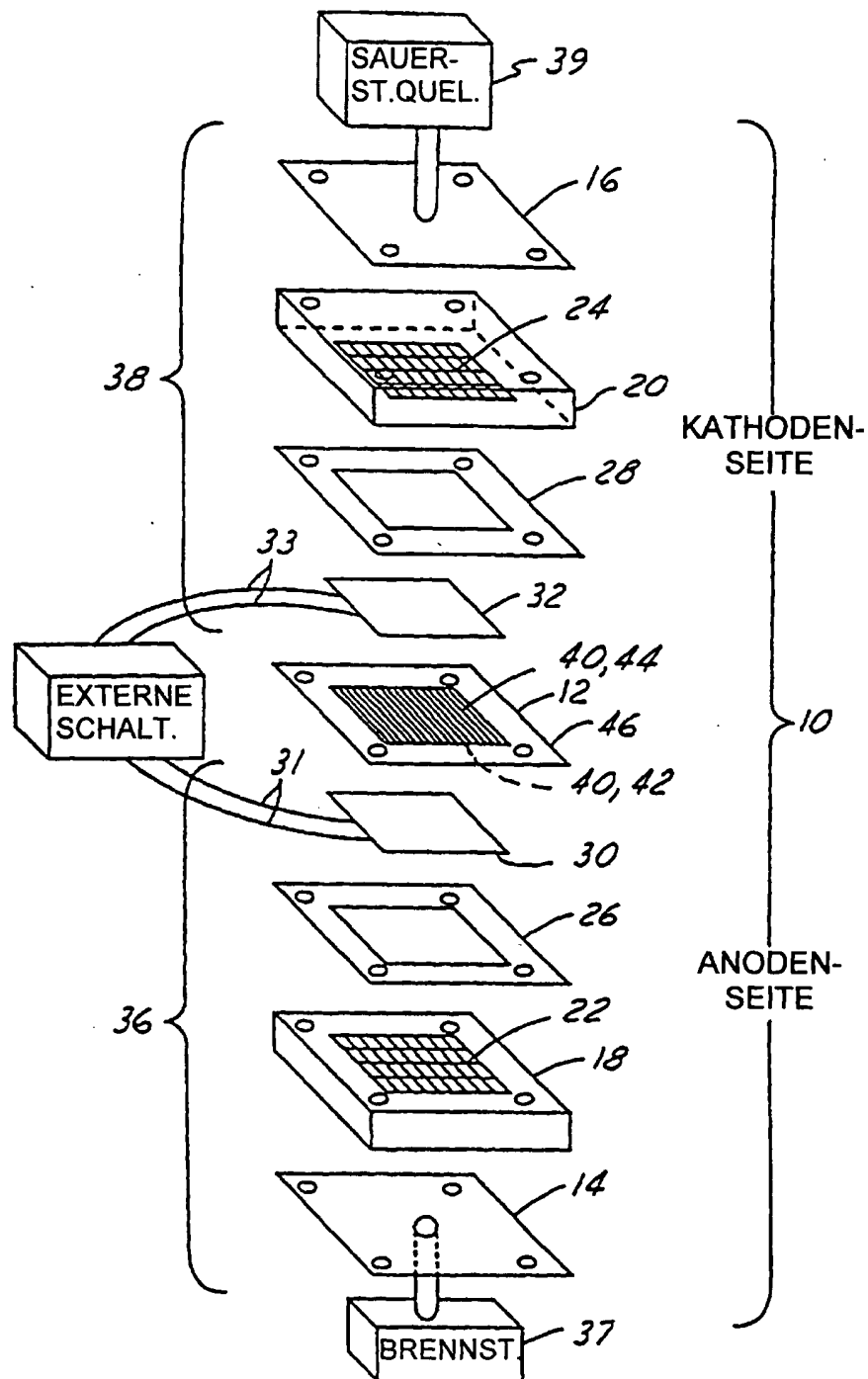


FIG. 1

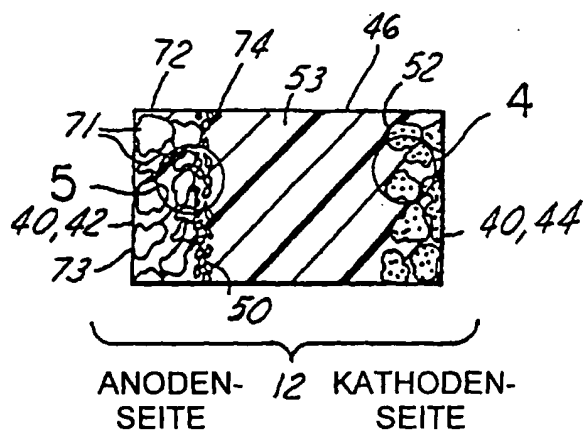


FIG. 2

FIG. 3

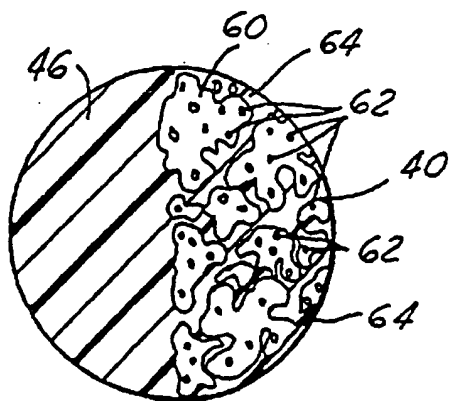
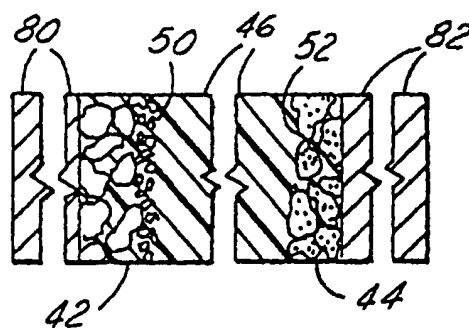
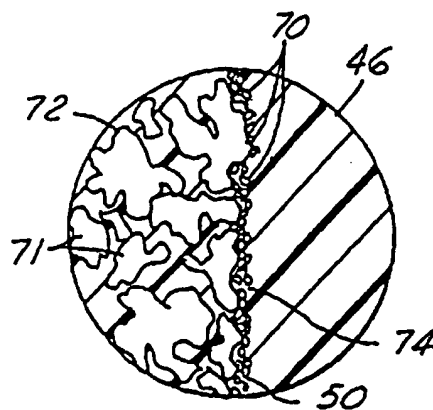
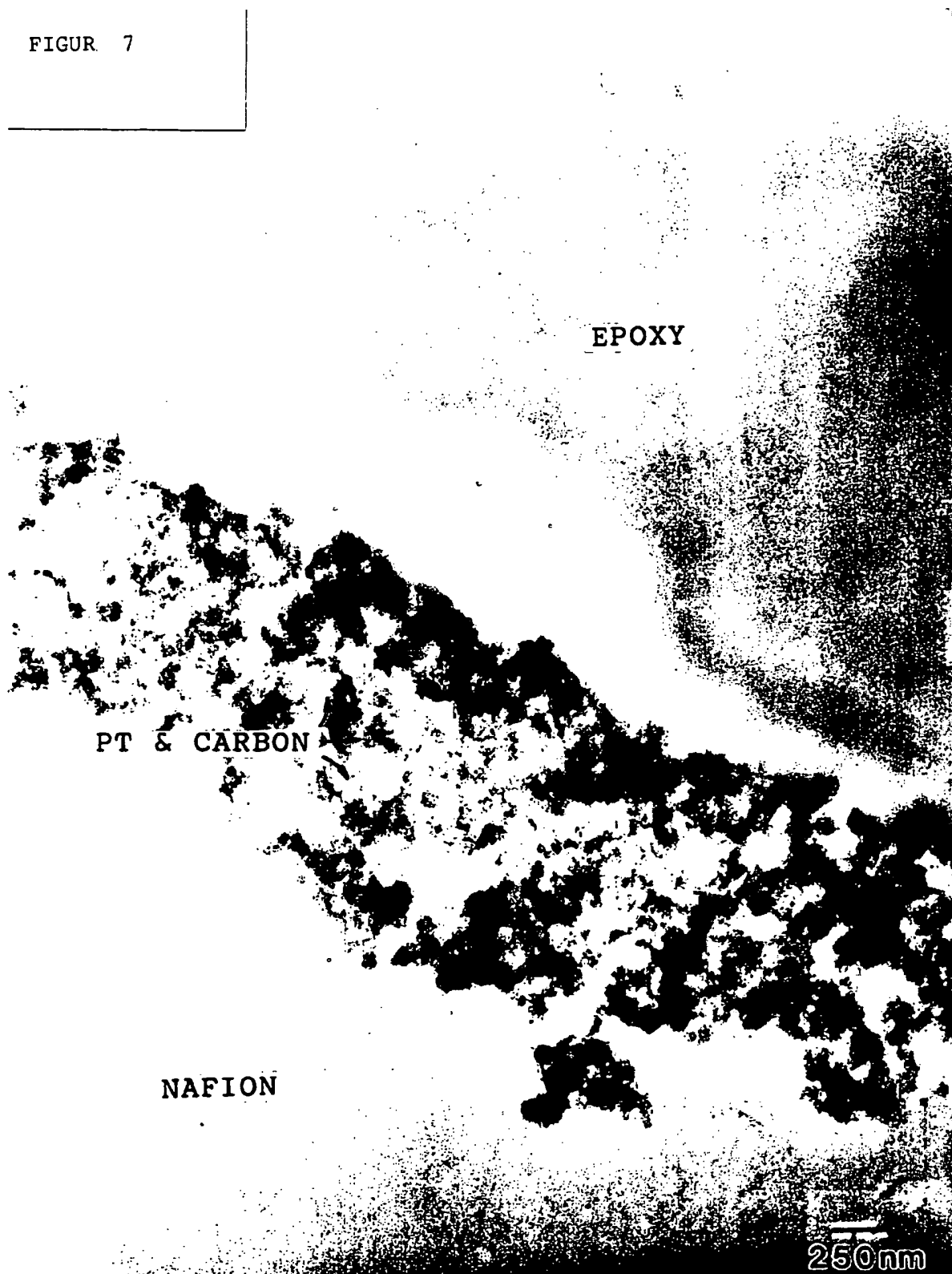


FIG. 4

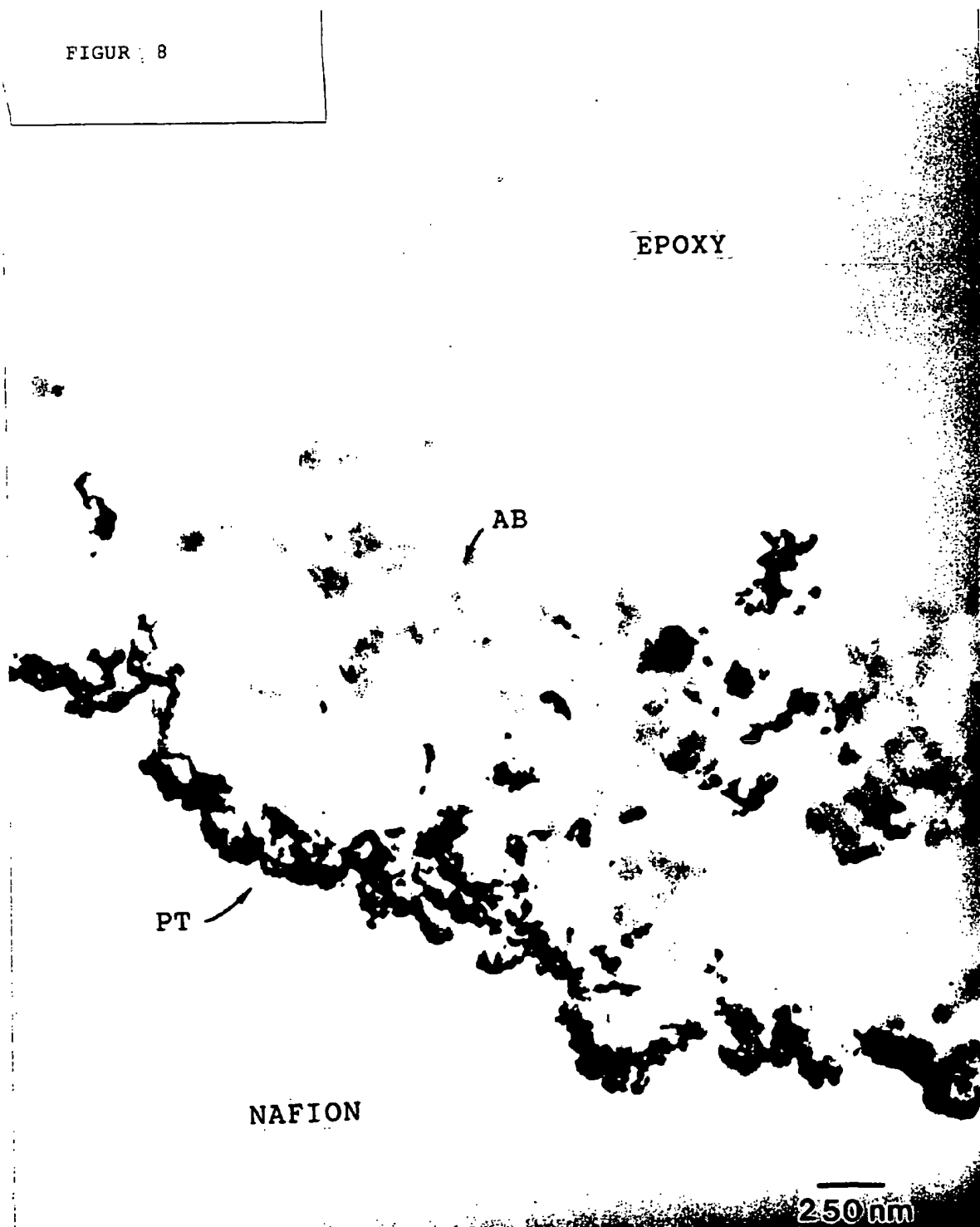
FIG. 5



FIGUR 7



FIGUR 8



BEST AVAILABLE COPY

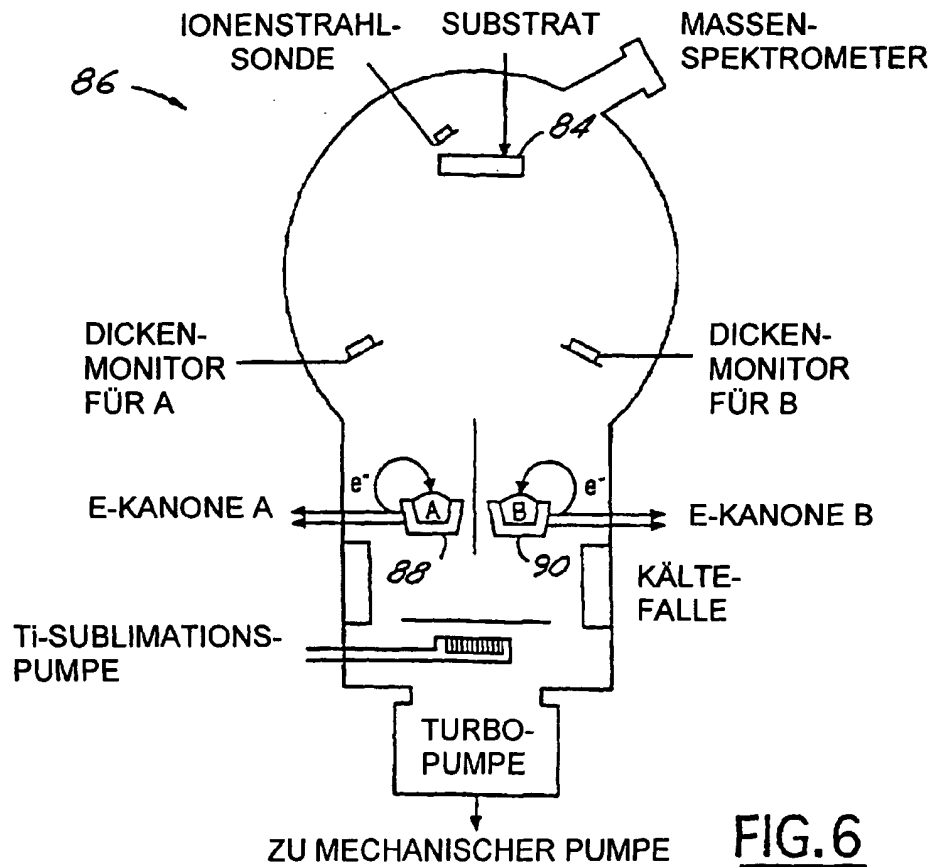


FIG. 6

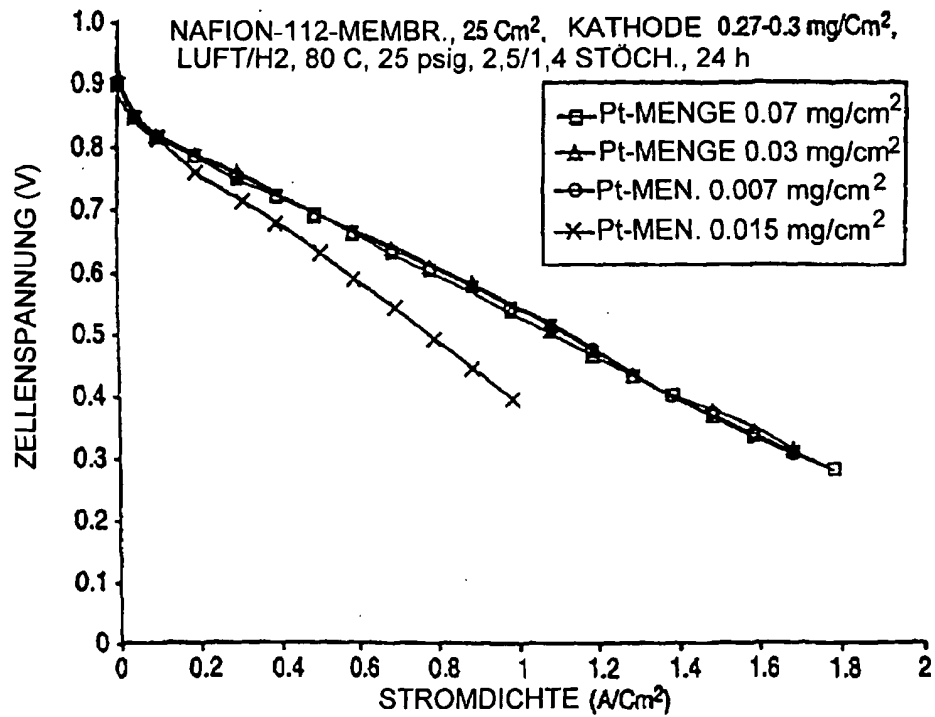


FIG. 9